

PUB-NO: DE004436656A1

DOCUMENT-IDENTIFIER: DE 4436656 A1

TITLE: Regeneration of zeolite(s) contaminated with
polyhalogenated or polycyclic aromatic hydrocarbon(s)

PUBN-DATE: April 18, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KETTRUP, ANTONIUS PROF DR	DE
LEICHSENING, STEFAN	DE
LENOIR, DIETER PROF DR	DE
MAY, HORST-GUENTER	DE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
METALLGESELLSCHAFT AG	DE

APPL-NO: DE04436656

APPL-DATE: October 14, 1994

PRIORITY-DATA: DE04436656A (October 14, 1994)

INT-CL (IPC): B01J020/18

EUR-CL (EPC): B01J020/34

ABSTRACT:

CHG DATE=19990617 STATUS=O>Process for decontaminating and regenerating zeolites, which are contaminated with polyhalogenated hydrocarbons, esp. polyhalogenated dibenzodioxins and dibenzofurans, as well as with polycyclic aromatic hydrocarbons, is novel in that the contaminated zeolites are treated in a fixed bed or fluidised bed reactor at 50-120 deg C with ozone-contg. gas and then the waste gases leaving the reactor are cleaned. Also claimed is the appts. for carrying out the above zeolite decontamination and regeneration comprising a ozonator (2) and a heated fixed bed or fluidised bed reactor (7).



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 44 36 656 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
B 01 J 20/18

②1 Aktenzeichen: P 44 36 656.6
②2 Anmeldetag: 14. 10. 94
④3 Offenlegungstag: 18. 4. 96

DE 44 36 656 A 1

⑦1 Anmelder:
Metallgesellschaft AG, 60323 Frankfurt, DE
⑦4 Vertreter:
Rieger, H., Dr., Rechtsanwalt, 60323 Frankfurt

⑦2 Erfinder:
Kettrup, Antonius, Prof. Dr., 59821 Arnsberg, DE;
Leichsenring, Stefan, 81545 München, DE; Lenoir,
Dieter, Prof. Dr., 80805 München, DE; May,
Horst-Günter, 61352 Bad Homburg, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren und Vorrichtung zur Dekontaminierung und Regenerierung von Zeolithen

⑤7 Es wird ein Verfahren zur Dekontaminierung und Regenerierung von Zeolithen beschrieben, die mit polyhalogenierten Kohlenwasserstoffen, insbesondere polyhalogenierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen, sowie mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen verunreinigt sind. Beim Verfahren ist vorgesehen, daß die verunreinigten Zeolithe in einem Festbett- oder Wirbelbettreaktor bei einer Temperatur von 50 bis 120°C mit einem ozonhaltigen Gas behandelt und die den Reaktor verlassenden Abgase gereinigt werden.

DE 44 36 656 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Dekontaminierung und Regenerierung von Zeolithen, die mit polyhalogenierten Kohlenwasserstoffen insbesondere polyhalogenierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen sowie mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen verunreinigt sind. Die Erfindung bezieht sich ferner auf eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Bei industriellen Prozessen, insbesondere bei Adsorptionsverfahren zur Reinigung von Abgasen, fallen Zeolithe an, die mit polyhalogenierten Kohlenwasserstoffen, insbesondere polyhalogenierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen, sowie mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen verunreinigt sind. Beispielsweise ist aus der DE-OS 41 28 106 ein Verfahren zur selektiven Abtrennung von hochkondensierten, polycyclischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere von halogenierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen, aus vorentstaubten, SO_2 -, H_2O - und schwermetallhaltigen Abgasen durch Adsorption der Kohlenwasserstoffe an festen Adsorptionsmitteln bekannt, bei dem als Adsorptionsmittel ein dealuminierter Zeolith mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 20 : 1 bis 1000 : 1 zum Einsatz kommt, die Adsorption bei einer Temperatur von 20 bis 200°C erfolgt, der Zeolith einen Teilchendurchmesser von 1 bis 5 mm hat und in einem Festbettreaktor oder einem Reaktor mit bewegtem Bett angeordnet ist. Es wurde ferner ein Verfahren zur Reinigung von sauerstoffhaltigen, bei der Verbrennung von Müll, Industrieabfällen und Klärschlamm anfallenden Abgasen vorgeschlagen, bei dem Quecksilber, Quecksilberverbindungen und polyhalogenierte Kohlenwasserstoffe durch Adsorption an Zeolithen aus den Abgasen entfernt werden. Bei diesem Verfahren werden die Abgase oberhalb des Taupunkts bei einer Temperatur von 80 bis 180°C und einer Gasgeschwindigkeit von 3 bis 20 m/s mit einer Mischung aus natürlich vorkommenden Zeolithen während einer Reaktionszeit von 0,5 bis 10 s in einer Gas-Feststoff-Suspension zur Reaktion gebracht, wobei die mittlere Teilchengröße d_{50} der Zeolith-Mischung 5 bis 50 μm und die mittlere Suspensionsdichte der Gas-Feststoff-Suspension 0,02 bis 10 kg Feststoff pro Nm^3 Abgas beträgt. Bei den als Adsorptionsmittel verwendeten Zeolithen handelt es sich um natürlich vorkommende oder synthetisch hergestellte Alumosilikate, die beim Adsorptionsvorgang u. a. die bereits genannten in den Abgasen enthaltenen Verbindungen anlagern und deren Adsorptionskapazität nach einer bestimmten Zeit erschöpft ist, so daß sie entweder als Sondermüll deponiert, dekontaminiert oder regeneriert werden müssen. Die Dekontaminierung und Regeneration der verunreinigten Zeolithe ist erforderlich, da die Deponierung von Sondermüll erhebliche Kosten verursacht und da die oft sehr teuren Zeolithe möglichst lange als Adsorptionsmittel benutzt werden müssen.

Es wurde bereits vorgeschlagen, die mit organischen Verbindungen beladenen Zeolithe durch thermische Behandlung oder durch Lösungsmittlextraktion zu dekontaminieren bzw. zu regenerieren. Beide Verfahren sind deshalb weniger geeignet, weil sich bei der thermischen Regeneration der Zeolithe Rückstände bilden, welche die Adsorptionskapazität der Zeolithe nachhaltig beeinträchtigen, und weil die Lösungsmittlextraktion einen erheblichen technischen Aufwand, insbesondere zur Reinigung der organischen Lösungsmittel, erfordert. Auch die Dekontaminierung und Regenerie-

rung der Zeolithe durch Gasextraktion bei hohen Temperaturen ist wegen der dabei auftretenden Cracking der adsorbierten hochmolekularen organischen Verbindungen und der damit verbundenen Rückstandsbildung nachteilig.

Aus der DE-OS 40 16 899 ist ein Verfahren zur Behandlung von schadstoffbeladenen Festkörperpartikeln, vorzugsweise von schadstoffbeladener Aktivkohle, zur Entfernung der an den Festkörperpartikeln adsorbierten Schadstoffe, wie beispielsweise chlorierten Kohlenwasserstoffen, Aromaten und Dioxinen bekannt, bei dem die Festkörperpartikel mit energiereicher UV-Strahlung beaufschlagt werden, wobei der Uv-Oxidation eine Behandlung der Festkörperpartikel mit Ozon oder Wasserstoffperoxid vorausgehen kann. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß es nur mittels einer photochemischen Reaktion durchgeführt werden kann, die insbesondere einen erheblichen Energieaufwand erfordert. Ferner ist aus der DE-OS 42 16 776 ein Verfahren zur Entgiftung von halogenierten aromatischen Kohlenwasserstoffen bekannt, bei dem die Kohlenwasserstoffe durch Behandlung mit Radikale bildenden Oxidationsmitteln enthalogeniert und teilweise gespalten werden. Als Oxidationsmittel sollen Ozon, Wasserstoffperoxid und/oder ultraviolettes Licht eingesetzt werden. Das aus der DE-OS 42 16 776 bekannte Verfahren kann in der Weise durchgeführt werden, daß das Behandlungsgut über eine Siebung, eine Zerkleinerung und eine Trocknung konditioniert und dann in einen Reaktor eingebracht wird, in dem es in einem durch ein Gebläse im Kreislauf geförderten Luftstrom, der an einen Ozonisator angeschlossen ist, einer Ozonbehandlung ausgesetzt wird. Das aus dem Reaktor nach der Ozonbehandlung abgezogene Behandlungsgut gelangt in eine Kurzzeiterhitzung, in der verbliebene Ozonreste zerstört werden. Das bekannte Verfahren ist zwar dazu in der Lage, hochtoxische halogenierte Aromaten ganz oder teilweise zu entchlören und teilweise aufzuspalten. Als Reaktionsprodukte bleiben aber organische, teilweise auch halogenierte Verbindungen zurück, die allerdings nur geringe toxische Wirkung haben und nach bekannten Abbaumethoden entfernt werden können. Das bekannte Verfahren wird also nicht zur Regenerierung von Zeolithen herangezogen werden, da bei der Regenerierung der Zeolithe eine sehr weitgehende Entfernung der adsorbierten organischen Verbindungen sicher erreicht werden muß.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Dekontaminierung und Regenerierung von mit organischen Schadstoffen beladenen Zeolithen bereitzustellen, das mit geringem technischen Aufwand und mit hoher Betriebssicherheit arbeitet sowie eine weitgehend quantitative Entfernung der an den Zeolithen adsorbierten organischen Schadstoffe ermöglicht, wobei diese Schadstoffe in anorganische, flüchtige Verbindungen umgewandelt werden, die mit geringem technischen Aufwand aus den bei der Regenerierung anfallenden Abgasen — soweit erforderlich — zu entfernen sind. Der Erfindung liegt ferner die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zu schaffen.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die verunreinigten Zeolithe in einem Festbett- oder Wirbelbettreaktor bei einer Temperatur von 50 bis 120°C mit einem ozonhaltigen Gas behandelt und die den Reaktor verlassenden Abgase gereinigt werden. In überraschender Weise hat sich gezeigt, daß 80 bis 100% der an den Zeolithen adsorbier-

ten polyhalogenierten Kohlenwasserstoffe und polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe oxidativ aus den Zeolithen entfernt werden, wobei als Oxidationsprodukte ausschließlich CO_2 , H_2O und Halogenwasserstoffe, vorzugsweise HCl , anfallen. Als ozonhaltiges Gas wird ozonhaltige Luft, ozonhaltige mit Sauerstoff angereicherte Luft, ozonhaltiger Sauerstoff oder ozonhaltiges Inertgas verwendet.

Nach der Erfindung ist es besonders vorteilhaft, wenn die verunreinigten Zeolithe bei einer Temperatur von 70 bis 90°C behandelt werden. Bei diesen Temperaturen werden mehr als 90% der organischen Schadstoffe oxidativ aus den Zeolithen entfernt; dies gilt auch für die schwer oxidierbaren polyhalogenierten Dibenzodioxine und Dibenzofurane.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß zur Herstellung des ozonhaltigen Gases mit Sauerstoff angereicherte Luft oder Sauerstoff verwendet wird. Durch dieses Verfahrensmerkmal wird ein relativ hoher Ozongehalt im ozonhaltigen Gas ermöglicht, so daß sichergestellt ist, daß zur Oxidation genug Ozon zur Verfügung steht, auch wenn ein Teil des Ozons durch Nebenreaktionen (Zerfall des Ozons) verbraucht wird. In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist ferner vorgesehen, daß das in den Reaktor eingeführte ozonhaltige Gas einen O_3 -Gehalt von 50 mg/m^3 bis 40 g/m^3 hat. Hierdurch wird in vorteilhafter Weise erreicht, daß das Ozon fast ausschließlich durch die Oxidationsreaktion verbraucht und nicht durch Nebenreaktionen (Zerfall des Ozons) zerstört wird.

Nach der Erfindung ist es besonders vorteilhaft, wenn das ozonhaltige Gas einen Wassergehalt von 10 bis 80 g/m^3 hat. Der nach der Erfindung vorgesehene Wassergehalt des ozonhaltigen Gases, der die Bildung reaktiver OH-Radikale fördert, begünstigt die Oxidationsreaktion und ermöglicht damit einen oxidativen Abbau der organischen Schadstoffe $> 90\%$.

Nach der Erfindung ist es ferner besonders vorteilhaft, wenn die mittlere Verweilzeit der verunreinigten Zeolithe im Reaktor 0,5 bis 100 Stunden, vorzugsweise 2 bis 30 Stunden, beträgt. Diese Verweilzeit gewährleistet eine nahezu quantitative Oxidation der an den Zeolithen adsorbierten organischen Schadstoffe. Das Ozon wird dem Reaktor in geringem stöchiometrischen Überschuß, bezogen auf die zu oxidierenden Stoffe, zugeführt. In der Praxis hat sich eine Ozonkonzentration im Reaktor von ca. 150 mg/m^3 Gas besonders bewährt.

Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn die Reinigung des Abgases durch Wäsche bei einem pH-Wert < 7 , vorzugsweise < 4 , erfolgt. Hierdurch wird das bei der Oxidationsreaktion gebildete HCl nahezu quantitativ aus dem Abgas entfernt. Eventuell mit dem Abgas ausgetragene Begleitstoffe, insbesondere Schwermetallverbindungen, werden ebenfalls bei der sauren Wäsche des Abgases nahezu quantitativ abgeschieden.

Alternativ ist nach der Erfindung vorgesehen, daß die Reinigung des Abgases durch Zugabe in das Abgas einer Verbrennungsanlage und anschließende Reinigung dieses Gemisches erfolgt. So ist es möglich, das Abgas des erfindungsgemäßen Verfahrens durch Rückführung in die Rauchgasreinigung einer Verbrennungsanlage zusammen mit dem Abgas dieser Verbrennungsanlage kostengünstig nach bekannten Verfahren zu reinigen.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird ferner durch die Schaffung einer Vorrichtung gelöst, die aus einem Ozonisator und einem beheizten Festbett- oder Wirbelbettreaktor besteht. Diese Vorrichtung

kann mit vergleichsweise geringem technischen Aufwand realisiert werden und ermöglicht eine betriebssichere Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Es ist zweckmäßig, wenn Ozonisator und Reaktor in unmittelbarer Nähe zueinander liegen, denn hierdurch wird der Zerfall des Ozons zurückgedrängt.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß dem Ozonisator eine Wasserdampf-Mischvorrichtung nachgeschaltet ist, die sich unmittelbar vor dem Reaktoreingang befindet. Hiermit wird erreicht, daß die OH-Radikale optimal für die Oxidationsreaktion genutzt werden können.

Schließlich ist in weiterer Ausgestaltung der Erfindung vorgesehen, daß der Reaktor eine Gaskreislaufleitung aufweist. Durch die Kreislaufführung des Gases im Reaktor kann eine optimale Nutzung des Ozons erreicht werden.

Der Gegenstand der Erfindung wird nachfolgend anhand eines Verfahrensfließbildes und der zugehörigen Prozeßdaten beispielhaft erläutert.

Über die Leitung (1) wurde dem Ozonisator (2) Luft zugeführt. Die im Ozonisator (2) erzeugte ozonhaltige Luft hatte einen O_3 -Gehalt von 3 Vol.-% ($= 40\text{ g O}_3/\text{m}^3$) und gelangte über die Leitung (3) in die Mischvorrichtung (4), der über die Leitung (5) Wasserdampf zugeführt wurde und die in der Nähe des Eingangs des Festbettreaktors (7) angeordnet war. In der Mischvorrichtung (4) wurde ozonhaltige Luft mit einem Wasserdampfgehalt von 30 g/m^3 erzeugt. Die H_2O - und O_3 -haltige Luft gelangte über die Leitung (6) in die Gaskreislaufleitung (14) und danach in den Festbettreaktor (7), in dem sich ein dealuminierter Zeolith befand, der einen mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 3 mm hatte und mit ca. 1,5 Gew.-% organischen Schadstoffen beladen war. Der verunreinigte dealuminierte Zeolith fiel bei der Abgasreinigung einer Müllverbrennungsanlage an, in der er zur Adsorption organischer Schadstoffe verwendet worden war. Die Gaskreislaufleitung (14) war mit einem Gebläse (15) und einem Erhitzer (16) ausgestattet. An der Einmündung der Gaskreislaufleitung (14) hatte die in den Reaktor (7) einströmende Luft einen O_3 -Gehalt von ca. 4 g/m^3 , was auf die Kreislaufführung der Abluft zurückzuführen ist. Der Festbettreaktor (7) wurde beheizt, so daß der im Festbettreaktor (7) befindliche verunreinigte dealuminierte Zeolith während der Regenerierung eine Temperatur von 90°C hatte.

Dem Festbettreaktor (7) wurde im Batchbetrieb während 72 Stunden H_2O - und O_3 -haltige Luft zugeführt. Nach Beendigung der Regeneration enthielt der dealuminierte Zeolith noch 2 bis 5 Gew.-% der organischen Schadstoffe, so daß die Oxidationsrate bei $> 95\%$ lag. Der im Festbettreaktor (7) angeordnete dealuminierte Zeolith konnte nach Beendigung der Regeneration erneut zur Adsorption organischer Schadstoffe verwendet werden. Das Abgas des Festbettreaktors (7) enthielt neben den Bestandteilen der Luft lediglich H_2O , CO_2 , HCl und geringe Mengen an Schwermetallverbindungen. Dieses Abgas wurde als Teilstrom aus der Gaskreislaufleitung (14) über die Leitung (8) in den Wäscher (9) geführt, der mit einer über die Leitung (10) im Kreislauf geführten Waschflüssigkeit betrieben wurde. Die Waschflüssigkeit hatte einen pH-Wert < 1 und enthielt neben Wasser zum überwiegenden Teil HCl . Der Kreislaufleitung (10) wurde diskontinuierlich über die Leitung (11) Waschflüssigkeit entnommen, die nach einer Reinigung und einer Neutralisation in den Abwasserkanal abgegeben werden konnte. Über die Leitung (12) wurde der Kreislaufleitung (10) diskontinuierlich Frischwasser

zugeführt. Das gereinigte Abgas verließ den Wäscher (9) über die Leitung (13). Es enthielt sehr wenig HCl, keine Schwermetalle und Spuren organischer Schadstoffe.

Die nachfolgende Tabelle enthält die wesentlichen Prozeßdaten für das im Fließschema beispielhaft dargestellte erfindungsgemäße Verfahren.

Luftmenge in Leitung (1)	140 m ³ /h	
O ₃ -Gehalt der Luft in Leitung (3)	3 Vol.-%	10
H ₂ O-Gehalt der Luft in Leitung (6)	30 g/m ³	
Gehalt des verunreinigten Zeoliths an organischen Schadstoffen nach 10.000 h Adsorption	ca. 1,5 Gew.-%	
Gehalt des regenerierten Zeoliths an organischen Schadstoffen	< 750 mg/kg	15
Gehalt des Abgases in Leitung (13) an organisch gebundenem Kohlenstoff	< 0,1	
HCl-Gehalt des Abgases in Leitung (13)	< 1 mg/m ³	

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, den dealuminierten Zeolithen, dessen Adsorptionsleistung bezüglich der Adsorption organischer Schadstoffe nach maximal ca. 10.000 Betriebsstunden erschöpft ist, mehrmals zu regenerieren, bevor er völlig verbraucht ist, so daß der dealuminierte Zeolith insgesamt eine Standzeit von mehreren Jahren erreicht. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht also den wirtschaftlichen Einsatz relativ teurer, synthetisch hergestellter, dealuminierten Zeolithe. Die endgültige Erschöpfung der Adsorptionsleistung der Zeolithe ist darauf zurückzuführen, daß bei jeder Regeneration eine kleine Menge nicht oxidierbarer organischer Substanzen auf den Zeolithen verbleibt.

Patentansprüche

35

1. Verfahren zur Dekontaminierung und Regenerierung von Zeolithen, die mit polyhalogenierten Kohlenwasserstoffen, insbesondere polyhalogenierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen, sowie mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen verunreinigt sind, **dadurch gekennzeichnet**, daß die verunreinigten Zeolithe in einem Festbett- oder Wirbelbettreaktor bei einer Temperatur von 50 bis 120°C mit einem ozonhaltigen Gas behandelt und die den Reaktor verlassenden Abgase gereinigt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die verunreinigten Zeolithe bei einer Temperatur von 70 bis 90°C behandelt werden.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung des ozonhaltigen Gases mit Sauerstoff angereicherte Luft oder Sauerstoff verwendet wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das in den Reaktor eingeführte ozonhaltige Gas einen O₃-Gehalt von 50 mg/m³ bis 40 g/m³ hat.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das ozonhaltige Gas einen Wassergehalt von 10 bis 80 g/m³ hat.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Verweilzeit der verunreinigten Zeolithe im Reaktor 0,5 bis 100 Stunden, vorzugsweise 2 bis 30 Stunden, beträgt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Reinigung des Abgases bei

einem pH-Wert < 7, vorzugsweise < 4, erfolgt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Reinigung des Abgases durch Zugabe in das Abgas einer Verbrennungsanlage und anschließende Reinigung dieses Gemisches erfolgt.

9. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem Ozonisator (2) und einem beheizten Festbett- oder Wirbelbettreaktor (7) besteht.

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß dem Ozonisator (2) eine Wasserdampf-Mischvorrichtung (4) nachgeschaltet ist, die sich unmittelbar vor dem Reaktoreingang befindet.

11. Vorrichtung nach den Ansprüchen 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktor (7) eine Gaskreislaufleitung (14) aufweist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

